



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 14 183 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:
C 08 L 91/00
C 08 K 13/02
D 06 N 7/00
B 29 C 43/24
B 29 C 59/16
A 47 G 27/02

⑦① Aktenzeichen: 199 14 183.5
⑦② Anmeldetag: 29. 3. 1999
⑦③ Offenlegungstag: 5. 10. 2000

DE 199 14 183 A 1

⑦① Anmelder:
DLW AG, 74321 Bietigheim-Bissingen, DE

⑦④ Vertreter:
Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European
Patent Attorneys, 81671 München

⑦② Erfinder:
Ess, Milko, 71691 Freiberg, DE; Hamann, Heiko,
74392 Freudental, DE; Kastl, Bernd, Dr., 74321
Bietigheim-Bissingen, DE; Mauk, Hans-Jörg, Dr.,
74395 Mundelsheim, DE

⑤⑤ Entgegenhaltungen:
DE-OS 197 57 591 A1
US 46 94 033
EP 03 16 873 B1
Derwent-Abstract 1985-022218/04 der JP 59217754;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Polyreaktionsprodukte-enthaltende Materialien auf Basis nachwachsender Rohstoffe

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft Polyreaktionsprodukte-enthaltende Materialien, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Herstellung von Flächengebilden auf Basis nachwachsender Rohstoffe, und die Flächengebilde per se, welche diese Materialien insbesondere in der Deck- bzw. Nuttschicht bzw. dem Deckstrich enthalten, sowie Verfahren zur Herstellung dieser Flächengebilde.

DE 199 14 183 A 1

Beschreibung

Die vorliegenden Erfindung betrifft Polyreaktionsprodukte-enthaltende Materialien, Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Herstellung von Flächengebilden auf Basis nachwachsender Rohstoffe, und diese Flächengebil-

5 geilde per se, welche diese Materialien insbesondere in der Deck- bzw. Nutzschrift bzw. dem Deckstrich enthalten, sowie Verfahren zur Herstellung dieser Flächengebil-

10 Linoleum als elastischer Bodenbelag auf Basis nachwachsender Rohstoffe ist seit langem bekannt. Aufgrund seiner natürlichen Bestandteile hat Linoleum einen hohen baubiologischen und ökologischen Stellenwert erlangt. Jedoch erfordert die Herstellung von Linoleumbelägen im letzten Verfahrensschritt eine mehrere Wochen dauernde Wärmebehandlung, die sogenannte "Reifezeit".

Aus der DE-A-41 35 664 sind Beschichtungsmassen bekannt, die auf nachwachsenden Rohstoffen basieren und zum Beschichten von textilen Flächengebilden oder von Releasepapier dienen. Die Beschichtungsmassen bestehen aus einer Kombination von Epoxidierungsprodukten von Estern ungesättigter Fettsäuren und Teilestern von Polycarbonsäuren mit Polyetherpolyolen sowie einem Hydrophobierungsmittel. Diese Beschichtungsmassen können zur Herstellung von Bodenbelägen verwendet werden. Nachteilig ist jedoch, daß die oberste Schicht derart hergestellter Beläge sehr rau und nicht transparent ist. Ferner erfordern die Rückenbeschichtungen eine umständliche Herstellung mit teurerem Trennpapier, und weisen keinen Schaum auf und sind damit ohne Trittkomfort. Weiterhin zeigt sich, daß die Oberfläche dieser Beläge nicht genügend schmutzabweisend ist und eine schlechte Durchhärtung aufweist.

Aus der WO 96/15203 sind streichfähige Beschichtungsmassen zur Herstellung von Flächengebilden auf Basis nachwachsender Rohstoffe bekannt. Die Herstellung dieser Flächengebil-

20 de ist jedoch durch Verwendung von sogenannten "Streichpasten", welche die Beschichtungsmassen enthalten, auf Streichverfahren beschränkt.

Aus der WO 98/28356 sind Polyreaktionsprodukte-enthaltende Materialien als Bindemittel bekannt, welche das Reaktionsprodukt von einer Di- oder Polycarbonsäure ("saurer Vernetzer") mit einem Epoxidierungsprodukt eines Carbonsäureesters als Bindemittel enthalten.

25 Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein neues System zur Herstellung von Flächengebilden auf Basis nachwachsender Rohstoffe bereitzustellen, das insbesondere die zeitintensive Reifezeit von Linoleumbelägen beseitigt und einfach, beispielsweise durch Verpressen, Kalandrieren oder Extrudieren oder durch ein Streichverfahren, herzustellen ist. Ferner sollen derart hergestellte Flächengebil-

30 de ausgezeichnete Materialeigenschaften, wie beispielsweise ausgezeichnete Kälteflexibilität und Alkalibeständigkeit aufweisen.

Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen gekennzeichneten Ausführungsformen gelöst. Insbesondere wird ein Polyreaktionsprodukt-enthaltendes Material bereitgestellt, welches als Polymer das Reaktionsprodukt von mindestens einer OH-funktionellen Verbindung oder einem Gemisch von mindestens zwei unterschiedlichen OH-funktionellen Verbindungen mit mindestens einem Epoxidierungsprodukt eines Carbonsäureesters oder einem Gemisch von mindestens zwei unterschiedlichen Epoxidierungsprodukten enthält.

35 Als Vernetzer wirkende OH-funktionelle Verbindungen können vorzugsweise gesättigte oder ungesättigte, gerad- oder verzweigte Di- oder Polyole mit mindestens zwei aliphatischen OH-Gruppen, wie beispielsweise Dipropylenglykol, Propandiol, Butandiol, Hexandiol, Glycerin, Hexantriol, Trimethylpropan, Trimethylethan und Pentaerythrit, Polyol-Derivate, beispielsweise substituierte Polyole mit mindestens zwei freien OH-Gruppen wie Glycerinmonofettsäureester, z. B. Glycerinmonostearat, oder Glycerinmonoether, z. B. Glycerinmonoallylether, polymere Polyole, wie beispielsweise Lignin, Ligninderivate, z. B. Ligninsulfonsäuren oder Ligninsulfonate, Kohlenhydrate, z. B. Zucker und Stärke, und Polyvinylalkohol und Polyphenole oder Polyphenol-Derivate mit mindestens zwei aromatischen OH-Gruppen, wie beispielsweise Bisphenol A(2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan) verwendet werden.

40 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird Glycerin, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol oder Dipropylenglykol oder ein mindestens zwei dieser Verbindungen enthaltendes Gemisch als Vernetzer verwendet.

45 Ferner können die OH-funktionellen Verbindungen auch zusätzlich Carbonsäuregruppen enthalten. Beispiele solcher Verbindungen sind Dimethylolpropansäure und Polyhydroxycarbonsäuren. Ferner kann ein Gemisch aus mindestens einer OH-funktionellen Verbindung mit mindestens einem im Stand der Technik bekannten sauren Vernetzer eingesetzt werden.

Als Epoxidierungsprodukt eines Carbonsäureesters kann vorzugsweise epoxidiertes Leinöl, epoxidiertes Sojaöl, epoxidiertes Rizinusöl, epoxidiertes Rapsöl oder Vernoniaöl oder ein mindestens zwei dieser epoxidierten Produkte enthaltendes Gemisch davon verwendet werden. Die Alkohol-Komponente dieser Carbonsäureester unterliegt keiner besonderen Beschränkung. Als Alkohol-Komponente können beispielsweise Dipropylenglykol, Propandiole, Butandiole, Hexandiole, Hexantri-ole, Glycerin oder Pentaerythrit, eingesetzt werden. Die Carbonsäure-Komponente unterliegt keiner besonderen Beschränkung.

50 In dem erfindungsgemäßen Material betragen vorzugsweise die Gewichtsmengen des Vernetzers und des Epoxidierungsproduktes jeweils 5 bis 80 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Polyreaktionsprodukte-enthaltenden Materials.

Das Polyreaktionsprodukte-enthaltende Material umfaßt vorzugsweise 10 bis 99 Gew.-% Bindemittel, bezogen auf die Gesamtmenge des Polyreaktionsprodukte-enthaltenden Materials.

55 Ferner kann das Polyreaktionsprodukte-enthaltende Material mindestens einen weiteren Zusatzstoff, wie Füllstoffe, Titandioxid, Pigmente zur Dessinierung, Treibmittel bzw. Schäumungsmittel, Hydrophobierungsmittel und Hilfsstoffe, enthalten. Die Füllstoffe sind vorzugsweise Holzmehl, Kreide, Korkmehl, Bariumsulfat, Kieselsäure, Kaolin, Talkum, Glas, Textil- oder Glasfasern oder Pflanzenfasern, Cellulosefasern, Polyesterfasern, nanoskalige "intelligente" Füllstoffe wie organisch modifizierte Bentonite, oder beispielsweise gefärbte Granulate bzw. Chips aus dem erfindungsgemäßen Bindemittel oder ein mindestens zwei dieser Stoffe enthaltendes Gemisch davon. Besonders bevorzugt ist Holzmehl, Kreide oder Korkmehl als Füllstoff. Als Hilfsstoffe können beispielsweise Talläle, synthetische oder natürliche Harze, wie beispielsweise Balsamharz, Kopale, Kohlenwasserstoffharze, und/oder Sikkative, wie beispielsweise Verbindungen der Metalle Al, Li, Ca, Ba, Fe, Mg, Mn, Pb, Zn, Zr, Ce oder Co oder eine mindestens zwei dieser Verbindungen enthal-

tende Kombination davon, verwendet werden.

Das erfindungsgemäße Polyreaktionsprodukte-enthaltende Material kann auch in Form von Präpolymeren bereitgestellt werden, in welchen entweder der Vernetzer oder das Epoxidierungsprodukt im Unterschuß vorliegen kann. Solche Präpolymere sind lagerstabil und zeigen teilweise thermoplastische Eigenschaften. Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis von Vernetzer zu Epoxidierungsprodukt in diesen Präpolymeren im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 20. Erst in einem nachfolgenden Schritt werden diese Präpolymere des erfindungsgemäßen Polyreaktionsprodukte-enthaltenden Materials dann gegebenenfalls unter Zugabe der im Unterschuß vorliegenden Komponente sowie gegebenenfalls weiterer Zusatzstoffe in das vollständig vernetzte Material übergeführt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des vorstehend definierten Polyreaktionsprodukte-enthaltenden Materials, welches das Compoundieren von mindestens einer OH-funktionellen Verbindung wie vorstehend definiert mit mindestens einem Epoxidierungsprodukt wie vorstehend definiert, vorzugsweise mit mindestens einem Zusatzstoff, und das Vernetzen der compoundierten Masse zum Erhalt des Materials umfaßt.

In einer weiteren Ausführungsform umfaßt das erfindungsgemäße Verfahren das Compoundieren von mindestens einer vorstehend definierten OH-funktionellen Verbindung mit mindestens einem vorstehend definierten Epoxidierungsprodukt eines Carbonsäureesters, vorzugsweise mit mindestens einem vorstehend definierten Zusatzstoff, das Vorvernetzen der compoundierten Masse zum Erhalt einer formbaren Masse, gegebenenfalls weiteres Compoundieren der formbaren Masse vorzugsweise mit mindestens einem Zusatzstoff, und das Vernetzen der formbaren, gegebenenfalls compoundierten Masse zum Erhalt des Materials.

Bei Durchführung der Vorvernetzung ist der Vernetzungsgrad der formbaren Masse nach der Vorvernetzung kleiner als der Vernetzungsgrad des Materials nach der Vernetzung.

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß durch Vorvernetzung der flüssigen Komponenten eine formbare Masse erhalten werden kann, die zu Formteilen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ohne wesentliche Reifezeit weiterverarbeitet werden kann. Dieses Vorvernetzen kann beispielsweise durch Erwärmen der beiden Ausgangsstoffe zur Herstellung eines Bindemittels als Reaktionsprodukt über einen bestimmten Zeitraum gesteuert werden. Der Begriff "formbare Masse" bedeutet in diesem Zusammenhang sowohl ein flüssiges Reaktionsprodukt als auch ein hochviskoses Reaktionsprodukt als Bindemittel. Der Vernetzungsgrad der vorvernetzten formbaren Masse nach der Vorvernetzung ist, wie vorstehend erwähnt, gemäß vorliegender Erfindung kleiner als der Vernetzungsgrad des nach der Vernetzung erhaltenen Formteils.

Die Vernetzung und/oder Vorvernetzung kann thermisch und/oder durch Strahlung, insbesondere durch UV-Strahlung in Gegenwart von mindestens einem UV-Initiator und/oder durch Elektronenstrahlung gegebenenfalls in Gegenwart von mindestens einem UV-Initiator und/oder durch IR-Strahlung, erfolgen.

Bei Durchführung der thermischen Vernetzung und/oder Vorvernetzung liegt die Temperatur vorzugsweise in einem Bereich von Raumtemperatur bis etwa 250°C.

Die erfindungsgemäß verwendeten UV-Initiatoren können radikalische oder kationische UV-Initiatoren oder ein Gemisch dieser UV-Initiator Typen sein. Bevorzugte Beispiele radikalischer UV-Initiatoren sind Benzophenon, Benzophenon-Derivate, Phosphin oxide, α -Morpholinoketone, Chinon, Chinon-Derivate oder α -Hydroxyketone, oder Gemische davon. Bevorzugte Beispiele kationischer UV-Initiatoren sind Triarylsulfoniumsalze, die von einem Typ sind oder als Gemisch verschiedener Triarylsulfoniumsalze vorliegen können, oder Diaryliodoniumsalze, oder Gemische davon. Die UV-Initiatoren liegen beispielsweise in einer Menge von bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Reaktionsprodukte-enthaltenden Materials, vor.

In einer erfindungsgemäßen Ausführungsform kann neben dem UV-Initiator mindestens ein Photosensibilisator, wie beispielsweise Verbindungen auf der Basis von Anthracen, Perylen oder Thioxanthene-9-on, vorliegen, welcher den UV-Initiator aktivieren und dessen Wirkung verstärken kann. Dadurch kann die Konzentration des UV-Initiators reduziert werden. Die erfindungsgemäß eingesetzte UV-Strahlung liegt in dem allgemein üblichen Bereich, d. h. zwischen 200 nm und 380 nm. Die erfindungsgemäß eingesetzte IR-Strahlung liegt in dem allgemein üblichen Bereich, beispielsweise 760 nm bis 0,5 mm.

Die Formung der compoundierten Masse kann vor dem Vernetzen oder gleichzeitig mit dem Vernetzen durchgeführt werden.

Beispielsweise kann das Verfahren zur Herstellung des vorstehend definierten Polyreaktionsprodukte-enthaltenden Materials auch als Zweistufenverfahren durchgeführt werden, wobei zunächst in einer ersten Stufe ein Präpolymer durch Mischen von Vernetzer und Epoxidierungsprodukt mit einer dieser Komponenten im Unterschuß hergestellt wird. Zur Herstellung des Präpolymers aus dem vorstehend definierten Material kann entweder der Vernetzer oder das Epoxidierungsprodukt im Unterschuß zugegeben werden. Vorzugsweise liegt das Gewichtsverhältnis von Vernetzer zu Epoxidierungsprodukt in der ersten Stufe im Bereich von 10 : 1 bis 1 : 20. Anschließend kann das derartig erhaltene Präpolymer verpreßt und granuliert werden, wodurch ein lagerstabiles, infolge der Zusammensetzung mit einer Komponente im Unterschuß noch teilweise thermoplastisches Granulat erhalten wird. In der zweiten Stufe wird dann das teilweise thermoplastische Granulat aus dem Präpolymer gegebenenfalls unter Zugabe der in der ersten Stufe im Unterschuß vorliegenden Komponente sowie gegebenenfalls weiterer Zusatzstoffe vollständig vernetzt. Diese Weitervernetzung kann mittels herkömmlicher Verfahren wie Verpressen beispielsweise über eine Backenpresse, Kalanderverfahren oder Extrusionsverfahren oder einer Kombination dieser Verfahren gegebenenfalls unter Erhöhung der bei der ersten Stufe gewählten Temperatur erhalten werden.

Ferner kann das Vernetzen, d. h. die thermische und/oder durch Strahlung ausgeführte Aushärtung, unter Zusatz von anorganischen oder organischen Säuren in einer Menge von vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-% durchgeführt werden. Bevorzugt wird Phosphorsäure oder Trifluoressigsäure als Zusatz verwendet.

Ferner kann bei Verwendung von Nucleophilen wie die vorstehend definierten OH-funktionellen Verbindungen in anionischer Form (Alkoholate) als Vernetzer eine Ringöffnung des Epoxids im alkalischen Milieu durchgeführt werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Flächengebilde aus mindestens einer Trägerschicht (I) und mindestens einem Deckstrich (II), der ein vorstehend definiertes Polyreaktionsprodukte-enthaltendes Material umfaßt.

gegebenenfalls einem unter der Trägerschicht (I) angeordneten Rückenstrich (III) aus einer chemisch oder mechanisch geschäumten Schaumschicht, gegebenenfalls einem Kompakt- oder Grundstrich (IV), der zwischen Trägerschicht (I) und Deckstrich (II) und/oder zwischen Trägerschicht (I) und Rückenstrich (III) angeordnet ist, gegebenenfalls eine unter dem Deckstrich (II) angeordnete chemische Schaumschicht (V), wobei die Beschichtungsmassen für die Schichten (II), (III), (IV) und (V) ein vorstehend definiertes Polyreaktionsprodukte-enthaltendes Material enthalten.

Die erfindungsgemäßen Flächengebilde, d. h. beispielsweise Bodenbeläge oder Fliesen, werden derart hergestellt, daß eine Kombination der vorstehend definierten OH-funktionellen Verbindungen und Epoxidierungsprodukte im Gewichtsverhältnis von 1 : 0,1 bis 1 : 15, insbesondere 1 : 0,3 bis 1 : 8, Füllstoffe und bei der Masse für den Deckstrich gegebenenfalls Hydrophobierungsmittel und bei der Masse für einen chemischen Schaum ein Treibmittel und gegebenenfalls für jede Schaummasse einen Schaumstabilisator vermischt und zu einer Paste verarbeitet und diese Pasten dann zu mehrschichtigen Bodenbelägen verarbeitet werden. Vorzugsweise enthält die Beschichtungsmasse für den Deckstrich (II) das Hydrophobierungsmittel in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Reaktionsprodukte-enthaltenden Materials.

Die beispielsweise in Form von Streichpasten verwendeten Beschichtungsmassen für das erfindungsgemäße Flächengebilde können alle größere Füllstoffmengen enthalten, wobei im Kompaktstrich vorzugsweise 5 bis 70 Gew.-%, insbesondere 30 Gew.-%, und im chemischen Schaum vorzugsweise 10 bis 75 Gew.-%, insbesondere 35 Gew.-%, Füllstoff eingesetzt werden, während in den Massen für den mechanischen Schaum meist nur wenig, vorzugsweise nicht mehr als 20 Gew.-%, z. B. 1 bis 10 Gew.-%, noch bevorzugter nicht mehr als 5 Gew.-%, Füllstoff enthalten sind. Alle %-Angaben sind immer auf die Gesamtmenge des Reaktionsprodukte-enthaltenden Materials bezogen, wenn nichts anderes angegeben ist.

Der Deckstrich (II) kann transparent sein oder durch Zumischen von vorstehend definierten Zusatzstoffen wie beispielsweise Cellulose jede gewünschte Ausgestaltung zeigen. Wenn der Deckstrich transparent ist, enthält die Beschichtungsmasse für den Deckstrich (II) vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-%, mehr bevorzugt nicht mehr als 2 Gew.-% Füllstoffe. Ferner kann bei einem transparenten Deckstrich (II) die darunterliegende Schicht bedruckt werden und somit ein bedrucktes Flächengebilde erhalten werden, das hohe mechanische Festigkeit und sehr gute schmutzabweisende Eigenschaften hat. Als Beispiel für eine solche Anwendung sei auf einen Mehrschichtbelag mit Parkettmuster, aber auch auf Wachstuche und Kunstleder oder Schutzschichten für Glas verwiesen.

Die Beläge enthalten verhältnismäßig hohe Anteile an Zusatzstoffen, insbesondere mineralischen Füllstoffen aus der Gruppe Kreide, Bariumsulfat, Kieselsäure, Kaolin und Talkum, jedoch ggf. auch an Holzmehl, Korkmehl, Glasmehl, Cellulose, Lignin, Textilfasern oder Pflanzenfasern, die auch im Gemisch vorliegen können, wobei die Füllstoffmenge im gesamten Bodenbelag bis zu 80 Gew.-%, bei schaumfreien Belägen vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-% und bei Bodenbelägen mit chemisch geschäumten Schichten vorzugsweise 40 bis 60 Gew.-% des gesamten Bodenbelages betragen kann.

Bei Massen für chemisch geschäumte Schichten liegt die Menge an Treibmittelstoffen im üblichen Bereich bis zu ca. 20 Gew.-%, wobei sonstige übliche Hilfsstoffe ca. bis zu 20 Gew.-% betragen können.

Vorzugsweise bestehen die Bodenbeläge aus drei, vier oder fünf Lagen, beispielsweise einem einfachen Aufbau aus einem gegebenenfalls bedruckten Träger wie Pappe, einem Deckstrich und einer Schutzschicht, oder einem Aufbau aus einem Kompakt-, evtl. einem chemischen Schaum- und einem transparenten Deckstrich und einem Träger- und gegebenenfalls einem chemisch geschäumten Rückenstrich, wobei der chemische Schaum natürlich auch durch einen mechanischen Schaum ersetzt sein kann oder beide Sorten von Schaum vorliegen können. Falls zwischen dem Kompaktstrich und dem Deckstrich eine chemisch geschäumte Schicht (V) angeordnet wird, kann diese in einer besonderen Ausführungsform der Erfindung chemisch geprägt werden. Diese geschäumte Schicht (V) kann auch das thermisch und/oder UV-gehärtete, vorstehend definierte Polyreaktionsprodukte-enthaltende Material umfassen. Dazu trägt man auf dem Kompaktstrich eine Paste auf. Diese Paste enthält ein Treibmittel und einen Kicker; darunter versteht man Polyole, Harnstoff, Zink-, Blei- oder Cadmiumverbindungen, wobei ZnO bevorzugt ist, welche die Zersetzungstemperatur des Treibmittels erniedrigen. Der Pastenstrich wird nun unterhalb der Zersetzungstemperatur des Treibmittels vernetzt. In der nächsten Fabrikationsstufe wird die bestrichene Paste mit dem Tiefdruckmuster versehen. Den Druckfarben, die im fertigen Belag tief sein sollen, wird ein Inhibitor zugesetzt. Der Inhibitor schwächt die Wirkung des Kickers oder hebt sie ganz auf, so daß die Zersetzung des Treibmittels nach höheren Temperaturen verschoben wird. Geeignete Substanzen mit Inhibitorwirkung sind z. B. Benzotriazolderivate, Trimellithsäureanhydrid und dergleichen. Durch Variation der Menge des zugesetzten Inhibitors lassen sich verschiedene Relieftiefen erreichen. Über dieser chemisch geschäumten Schicht mit aufgebrachtem Reliefmuster und dem darüberliegenden Deckstrich kann dann eine Schutzschicht (VI) aus Polymeren bzw. Copolymerisaten oder Wachsen angeordnet werden. Beispiele für diese ungesättigten härtbaren Lacksysteme sind Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyurethane und Mischungen derselben. Es kann aber auch z. B. Carnaubawachs eingesetzt werden. Die Schutzschicht sollte aus mit dem Deckstrich verträglichen (Co)Polymeren hergestellt sein.

Durch die Härtung der Beschichtungsmasse für den Deckstrich (II) mittels UV- bzw. Elektronenstrahlung bzw. IR-Strahlung tritt im wesentlichen keine Verfärbung, insbesondere Gelbfärbung, der Deck- bzw. Nutzschicht auf.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des vorstehend aufgeführten Flächengebildes, worin mindestens die Schicht (II) thermisch und/oder mit UV-Strahlung in Gegenwart von mindestens einem vorstehend definierten UV-Initiator, der in die Mischung für die auszuhärtende Schicht compounding wird, und/oder mit Elektronenstrahlung gegebenenfalls in Gegenwart von mindestens einem UV-Initiator und/oder IR-Strahlung gehärtet wird.

Es handelt sich beispielsweise um ein kontinuierliches Verfahren, welches ähnlich der CV-Herstellung nacheinander mit unterschiedlichen Pasten einen Gesamtaufbau eines Bodenbelages beschreibt. Ein solches Verfahren kann auch, wie schon erwähnt, die Schäumung, insbesondere die chemische Schäumung umfassen und führt zu einem Belag mit Bedruckbarkeit.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Schicht (II) mit UV-Strahlung teilweise gehärtet, danach erfolgt eine Prägung der teilweise gehärteten Schicht (II) und anschließend wird die geprägte, teilweise ge-

härte Schicht (II) mit UV-Strahlung und/oder Elektronenstrahlung und/oder IR-Strahlung und/oder thermisch ausgehärtet.

Die Herstellung des Belages erfolgt zum Beispiel, indem die Komponenten zu einer Paste vermischt, mittels Beschichtungsvorrichtungen auf eine Bahn in entsprechender Dicke aufgetragen, gegebenenfalls aufgeschäumt und, wie vorstehend beschrieben, verfestigt werden. Es können auch schaummittelhaltige und schaummittelfreie Schichten zu einer Bahn verbunden und gleichzeitig oder in aufeinanderfolgenden Schritten aufgeschäumt und verfestigt werden.

Acrylate als Hilfsstoffe, wie z. B. Polymethylmethacrylat, können in die Nutzschrift eingearbeitet werden, um die Haftung zwischen dem aufgetragenen UV-Lack und der Nutzschrift, d. h. dem Deckstrich zu verbessern. Weiterhin kann als Hilfsstoff Leinöl im Deckstrich in Mengen von bis zu 20 Gew.-% enthalten sein.

Als Treibmittel können im Rückenstrich 1 bis 10 Gew.-% Azodicarbonsäureamid oder Sulfohydrazide verwendet werden, wobei insbesondere 3 Gew.-% Treibmittel bevorzugt sind. Wie bereits oben erwähnt ist, können auch Kicker bei dem chemischen Prägeverfahren eingesetzt werden, um die Zersetzungstemperatur des Treibmittels zu erniedrigen. Erfindungsgemäß wird hier insbesondere Zinkoxid eingesetzt.

Fig. 1 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Flächengebilde mit einem Träger (I), der auf beiden Seiten einen Grundstrich (IV) aufweist, einem unten angeordneten Rückenstrich (III), einem auf dem obenliegenden Grundstrich angeordneten chemischen Schaumstrich (V), einem darüberliegend angeordneten Deckstrich (II) und einer oben angeordneten Schutzschicht (VI).

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann das vorstehend definierte Polyreaktionsprodukte-enthaltende Material als Rückseiten-Beschichtung für ein textiles Flächengebilde wie z. B. Bodenbeläge verwendet werden.

In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das Flächengebilde mittels herkömmlicher Verfahren wie Verpressen beispielsweise über eine Backenpresse, Kalanderverfahren oder Extrusionsverfahren oder einer Kombination dieser Verfahren erhalten werden.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Materials ist somit, daß derartige Flächengebilde mittels herkömmlicher Verfahren wie Streichverfahren, Verpressen oder Extrudieren erhalten werden können.

Die erfindungsgemäßen Flächengebilde können beim Verpressen selbstverständlich auch dessiniert werden, wobei als Dessinierungsmethoden beispielsweise das Zugeben von Pigmenten oder gefärbten Granulaten bzw. Chips aus dem erfindungsgemäßen Bindemittel in das vorstehend definierte Polyreaktionsprodukte-enthaltende Material genannt werden können. Zur Dessinierung des erfindungsgemäßen Flächengebilde kann auch das im Stand der Technik bekannte Thermotransferdruckverfahren ausgeführt werden. Des weiteren kann eine Dessinierungsmethode eingesetzt werden, worin vor dem eigentlichen Formprozeß ein bemustertes bzw. bedrucktes, saugfähiges Material auf die formbare Masse aus dem vorstehend definierten Polyreaktionsprodukte-enthaltenden Material aufgebracht wird. Um Spannungen im Flächengebilde zu vermeiden, kann gegebenenfalls auf der Rückseite ein gleichartiges, gegebenenfalls bedrucktes Material als Gegenzug aufgebracht werden. Das saugfähige Material ist vorzugsweise ein Cellulosevlies aus beispielsweise Cellulose-Regeneratfasern mit hoher spezifischer Oberfläche, welches sich durch hohes Saugvermögen, hohe Trocken- und Naßfestigkeit sowie geringen Schrumpf auszeichnet. Die Quadratmetergewichte solcher Cellulosevliese betragen beispielsweise 25 bis 50 g/m². Beim darauffolgenden Verpressen durchdringt ein Teil des erfindungsgemäßen, noch nicht vernetzten Bindemittels das saugfähige Material und bildet nach Aushärtung eine dünne Deck- bzw. Nutzschrift, die gegebenenfalls mit den üblichen Verfahren lackiert werden kann, auf der Oberseite des derartig dessinierten Flächengebilde, wobei die Deck- bzw. Nutzschrift das bemusterte bzw. bedruckte Material vor Abrieb schützt. Ein Vorteil einer solchen, einstufigen Dessinierungsmethode liegt unter anderem darin, daß ein aus dem vorstehend definierten Polyreaktionsprodukte-enthaltenden Material aufgebautes Flächengebilde beliebig bedruckbar ist, was beispielsweise für Flächengebilde aus Linoleum nicht zutrifft.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung des vorstehend definierten Materials oder des gemäß vorstehend definierten Verfahrens erhaltenen Materials zur Herstellung eines Flächengebilde wie beispielsweise ein Bodenbelag, eine Fliese, ein Dämmaterial oder ein Wandbelag. In einer weiteren Ausführungsform kann das vorstehend definierte Material aber auch auf einen Träger, wie beispielsweise Glasvlies, Pappe, Jutegewebe oder ein Träger auf Basis von Jute, wie beispielsweise Mischungen von Jutevlies und Polypropylen-Polyestervlies, aufgebracht werden.

Durch die erfindungsgemäße Verwendung von OH-funktionellen Vernetzern anstelle von im Stand der Technik bekannten "sauren Vernetzern" entstehen bei Umsetzung mit den vorstehend definierten Epoxidierungsprodukten Verknüpfungen über Etherverbindungen, und nicht Esterverbindungen, was u. a. zu einer verbesserten Hydrolysestabilität bzw. Alkalibeständigkeit des erfindungsgemäßen Materials führt. Ferner zeigt überraschenderweise ein Belag mit dem erfindungsgemäßen Material in beispielsweise dem Deckstrich eine deutlich verbesserte Kälteflexibilität im Vergleich zu im Stand der Technik bekannten Bodenbelägen. Dies kann makroskopisch z. B. durch einen Biegeversuch in der Kälte und mikroskopisch durch Absenkung des Glasumwandlungspunktes des gebildeten Bindemittels bzw. Polymeren aus Epoxidierungsprodukt und OH-funktionellen Vernetzern nachgewiesen werden.

Ferner kann die Vernetzung der Epoxidierungsprodukte der Carbonsäureester auch ohne Zugabe von Vernetzern, aber mit Einwirkung von UV-Strahlung und Zusatz eines UV-Initiators durchgeführt werden.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele 1 bis 4

50 g epoxidiertes Leinöl werden mit 5 g eines kationischen Photoinitiators auf Triarylsulfoniumsalzbasis und 3 g hochdisperser Kieselsäure vermischt. 10 g Glycerin (Beispiel 1), 10 g 2,3-Butandiol (Beispiel 2), 10 g 1,4-Butandiol (Beispiel 3) oder 10 g Dipropylenglykol (Beispiel 4) als jeweilige OH-funktionelle Vernetzer werden hinzugegeben, und diese Mischung wird in einem handelsüblichen Labordissolver compoundiert.

Die Masse wird in üblicher Weise auf eine Trägerpappe aufgerakelt und unter UV-Licht mit einer Wellenlänge von 295 bis 400 nm zum Erhalt eines Deckstrichs ausgehärtet.

Vergleichsbeispiel

Das Vergleichsbeispiel entspricht den Beispielen 1 bis 4, mit der Ausnahme, daß anstelle eines OH-funktionellen Vernetzers 10 g eines sauren Vernetzers, nämlich eine 25%igen Lösung von Citronensäure in dem Reaktionsprodukt von Maleinsäureanhydrid und Dipropylenglykol (Molverhältnis 2 : 1) verwendet wird.

Biegeversuche

Als makroskopischer Test für die Kälteflexibilität der Deckstriche werden die gekühlten Proben (-5°C) um Dorne mit definiertem Radius gelegt und der Radius angegeben, bei der die Probe bricht bzw. Risse zeigt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

	Dornradius [mm]
Vergleichsbeispiel	25, Bruch
Beispiel 1	5, noch kein Bruch
Beispiel 2	5, noch kein Bruch
Beispiel 3	5, noch kein Bruch
Beispiel 4	5, noch kein Bruch

Glasumwandlungspunkte wurden mittels DSC bestimmt und sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Tabelle 2

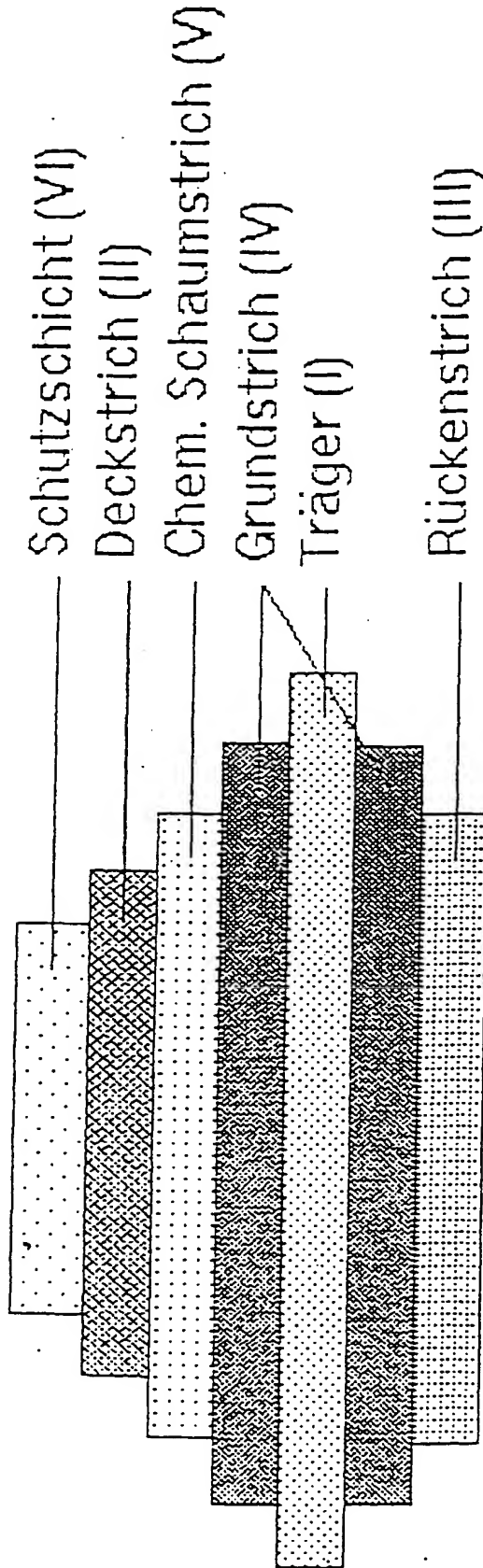
	Glasumwandlungspunkt [$^{\circ}\text{C}$]
Vergleichsbeispiel	+ 19,1
Beispiel 1	-11,3
Beispiel 2	-7,1
Beispiel 3	-14,2
Beispiel 4	-9,1

Patentansprüche

1. Polyreaktionsprodukte-enthaltendes Material, umfassend das Reaktionsprodukt von mindestens einer OH-funktionellen Verbindung oder einem Gemisch von mindestens zwei unterschiedlichen OH-funktionellen Verbindungen mit mindestens einem Epoxidierungsprodukt eines Carbonsäureesters oder einem Gemisch von mindestens zwei unterschiedlichen Epoxidierungsprodukten.
2. Material nach Anspruch 1, wobei die OH-funktionelle Verbindung aus gesättigten oder ungesättigten, gerad- oder verzweigt-kettigen Di- oder Polyolen, Polyol-Derivaten, polymeren Polyolen, Polyphenolen und Polyphenol-Derivaten ausgewählt ist.
3. Material nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Epoxidierungsprodukt eines Carbonsäureesters mehr als eine Epoxygruppe pro Molekül enthält.
4. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Epoxidierungsprodukt eines Carbonsäureesters epoxidiertes Leinöl, epoxidiertes Sojaöl, epoxidiertes Rizinusöl, epoxidiertes Rapsöl oder Vernoniaöl oder ein mindestens zwei dieser Epoxidierungsprodukte-enthaltendes Gemisch davon ist.
5. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 4, weiter umfassend mindestens einen Zusatzstoff aus der Gruppe, bestehend aus Füllstoffen, Pigmenten, Treibmitteln, Hydrophobierungsmitteln und Hilfsstoffen.
6. Material nach Anspruch 5, wobei der Füllstoff Holzmehl, Kreide, Cellulose, Lignin, organisch modifizierte nanoskalige Bentonite oder Korkmehl oder ein mindestens zwei diese Füllstoffe enthaltendes Gemisch davon ist.
7. Material nach Anspruch 5 oder 6, wobei der Hilfsstoff aus der Gruppe, bestehend aus Tallölen, synthetischen oder natürlichen Harzen und Sikkativen, ausgewählt ist.
8. Material nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in flächiger Ausbildung.

9. Verfahren zur Herstellung des Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 7, welches das Compoundieren von mindestens einer in den Ansprüchen 1 und 2 definierten OH-funktionellen Verbindung mit mindestens einem in den Ansprüchen 1, 3 und 4 definierten Epoxidierungsprodukt eines Carbonsäureesters, vorzugsweise mit mindestens einem in den Ansprüchen 5 bis 7 definierten Zusatzstoff, und das Vernetzen der compoundierten Masse zum Erhalt des Materials umfaßt. 5
10. Verfahren zur Herstellung des Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 7, welches das Compoundieren von mindestens einer in den Ansprüchen 1 und 2 definierten OH-funktionellen Verbindung mit mindestens einem in den Ansprüchen 1, 3 und 4 definierten Epoxidierungsprodukt eines Carbonsäureesters, vorzugsweise mit mindestens einem in den Ansprüchen 5 bis 7 definierten Zusatzstoff, das Vorvernetzen der compoundierten Masse zum Erhalt einer formbaren Masse, gegebenenfalls weiteres Compoundieren der formbaren Masse vorzugsweise mit mindestens einem Zusatzstoff, und das Vernetzen der formbaren, gegebenenfalls compoundierten Masse zum Erhalt des Materials umfaßt. 10
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, worin die Formung der compoundierten und/oder formbaren Masse vor dem Vernetzen oder gleichzeitig mit dem Vernetzen durchgeführt wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, worin die Vernetzung und/oder die Vorvernetzung thermisch und/oder durch Strahlung erfolgt. 15
13. Verfahren nach Anspruch 12, worin die thermische Vernetzung und/oder Vorvernetzung bei einer Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis 250°C erfolgt.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, worin die durch Strahlung bewirkte Vernetzung und/oder Vorvernetzung mittels UV-Strahlung in Gegenwart von mindestens einem UV-Initiator und/oder mittels Elektronenstrahlung gegebenenfalls in Gegenwart von mindestens einem UV-Initiator und/oder mittels IR-Strahlung erfolgen. 20
15. Verfahren nach Anspruch 14, wobei der UV-Initiator ein radikalischer oder kationischer UV-Initiator oder ein Gemisch davon ist.
16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei der radikalische UV-Initiator Benzophenon, ein Benzophenon-Derivat, ein Phosphinioxid, ein α -Morpholinoketon, Chinon, ein Chinon-Derivat oder ein α -Hydroxyketon oder ein Gemisch davon ist. 25
17. Verfahren nach Anspruch 15, wobei der kationische UV-Initiator ein Triarylsulfoniumsalz oder ein Gemisch verschiedener Triarylsulfoniumsalze oder ein Diaryliodoniumsalz oder ein Gemisch davon ist.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 14 bis 17, wobei der UV-Initiator in einer Menge von bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 8 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Reaktionsprodukte-enthaltenden Materials, vorliegt. 30
19. Flächengebilde mit mindestens einer Trägerschicht (I) und mindestens einem Deckstrich (II), gegebenenfalls einem unter der Trägerschicht (I) angeordneten Rückenstrich (III) aus einer chemisch oder mechanisch geschäumten Schaumschicht, gegebenenfalls einem Kompakt- oder Grundstrich (IV), der zwischen Trägerschicht (I) und Deckstrich (II) und/oder zwischen Trägerschicht (I) und Rückenstrich (III) angeordnet ist, gegebenenfalls einer unter dem Deckstrich (II) angeordnete chemische Schaumschicht (V), wobei die Beschichtungsmassen für die Schichten (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) ein Polyreaktionsprodukte-enthaltendes Material nach einem der Ansprüche 1 bis 7 enthalten. 35
20. Flächengebilde nach Anspruch 19, wobei der Deckstrich (II) transparent ist.
21. Flächengebilde nach Anspruch 19 oder 20, wobei unter dem Deckstrich (II) ein chemischer Schaumstrich (V) zum chemischen Prägen angeordnet ist. 40
22. Flächengebilde nach einem der Ansprüche 19 bis 21, wobei über dem Deckstrich (II) eine Schutzschicht (VI) aus ungesättigten härtbaren Lacksystemen angeordnet ist, wobei die Polymere oder Copolymere für die Lacksysteme ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Polyacrylaten, Polymethacrylaten, Polyurethanen und Mischungen davon.
23. Flächengebilde nach einem der Ansprüche 19 bis 22, wobei in der Beschichtungsmasse für den Deckstrich (II) ein Hydrophobierungsmittel, vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Reaktionsprodukte-enthaltenden Materials, enthalten ist. 45
24. Flächengebilde nach einem der Ansprüche 20 bis 23, wobei in der Beschichtungsmasse für den Deckstrich (II) nicht mehr als 10 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 2 Gew.-%, Füllstoff enthalten ist.
25. Flächengebilde nach einem der Ansprüche 19 bis 24, wobei in der Beschichtungsmasse für den Kompakt- oder Grundstrich (IV) 5 bis 70 Gew.-% Füllstoff, insbesondere 30 Gew.-% Füllstoff, bezogen auf die Menge des Reaktionsprodukte-enthaltenden Materials, enthalten ist. 50
26. Flächengebilde nach einem der Ansprüche 19 bis 25, wobei in der Beschichtungsmasse für die chemisch geschäumte Schaumschicht (V) 10 bis 75 Gew.-% Füllstoff, insbesondere 35 Gew.-% Füllstoff, bezogen auf die Menge des Reaktionsprodukte-enthaltenden Materials, enthalten ist. 55
27. Flächengebilde nach einem der Ansprüche 19 bis 26, wobei in der Beschichtungsmasse für die mechanisch geschäumte Schaumschicht bis zu 20 Gew.-% Füllstoff, bezogen auf die Menge des Reaktionsprodukte-enthaltenden Materials, enthalten ist.
28. Flächengebilde nach einem der Ansprüche 19 bis 27 als Bodenbelag, Fliese, Dämmmaterial oder Wandbelag.
29. Verfahren zur Herstellung eines Flächengebildes nach einem der Ansprüche 19 bis 28, worin mindestens die Schicht (II) thermisch und/oder mit UV-Strahlung in Gegenwart von mindestens einem vorstehend definierten UV-Initiator, der in die Mischung für die auszuhärtende Schicht compoundiert wird, und/oder mit Elektronenstrahlung gegebenenfalls in Gegenwart von mindestens einem UV-Initiator und/oder IR-Strahlung gehärtet wird. 60
30. Verfahren zur Herstellung eines Flächengebildes, welches das Verpressen, Kalandrieren oder Extrudieren der compoundierten Masse, enthaltend das Material nach einem der Ansprüche 1 bis 7, umfaßt. 65

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen



Schichten eines Bodenbelags gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung

FIG. 1

UNAVAILABLE COPY